

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-217005
(P2001-217005A)

(43) 公開日 平成13年8月10日 (2001.8.10)

(51) Int.Cl.⁷
H 0 1 M 10/40

識別記号

F I
H 0 1 M 10/40

テームコード* (参考)
A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-128240 (P2000-128240)
(22) 出願日 平成12年4月27日 (2000.4.27)
(31) 優先権主張番号 特願平11-334957
(32) 優先日 平成11年11月25日 (1999.11.25)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005278
株式会社ブリヂストン
東京都中央区京橋1丁目10番1号
(72) 発明者 大月 正珠
東京都武蔵村山市中藤3-36-5
(72) 発明者 遠藤 茂樹
埼玉県所沢市下安松1045-2-203
(72) 発明者 荻野 隆夫
埼玉県所沢市東町11-1-906
(74) 代理人 100079049
弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 電池として必要とされる長期安定性、安全性を維持しつつ、自己消火性ないし難燃性、耐劣化性に優れ、非水電解液の界面抵抗が低く、電気化学的安定性、低温放電特性に優れた非水電解液二次電池の提供。

【解決手段】 正極と、負極と、支持塩、有機溶媒、及び、ホスファゼン誘導体を含有する非水電解液と、を有し、前記ホスファゼン誘導体の電位窓が、下限値+0.5V以下で、上限値+4.5V以上の範囲であり、且つ、前記有機溶媒の電位窓が、前記ホスファゼン誘導体の電位窓より広い範囲であることを特徴とする非水電解液二次電池である。ホスファゼン誘導体の電位窓が、下限値0V以下で、上限値+5V以上の範囲である態様、ホスファゼン誘導体の25℃における粘度が、100mPa・s (100cP) 以下である態様、ホスファゼン誘導体の引火点が、100℃以上である態様等が好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、負極と、支持塩、有機溶媒、及び、ホスファゼン誘導体を含有する非水電解液と、を有し、前記ホスファゼン誘導体の電位窓が、下限値+0.5V以下で、上限値+4.5V以上の範囲であり、且つ、前記有機溶媒の電位窓が、前記ホスファゼン誘導体の電位窓より広い範囲であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 ホスファゼン誘導体の電位窓が、下限値0V以下で、上限値+5V以上の範囲である請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 ホスファゼン誘導体の25℃における粘度が、100mPa・s(100cP)以下である請求項1又は2に記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 ホスファゼン誘導体の引火点が、100℃以上である請求項1から3のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】 ホスファゼン誘導体が、分子構造中にハロゲン元素を含む置換基を有する請求項1から4のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項6】 有機溶媒が、非プロトン性有機溶媒を含有する請求項1から5のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項7】 非プロトン性有機溶媒が、環状エステル化合物又は鎖状エステル化合物を含有する請求項6に記載の非水電解液二次電池。

【請求項8】 環状エステル化合物が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、及び、γ-ブチロラクトンの少なくともいずれかである請求項7に記載の非水電解液二次電池。

【請求項9】 鎖状エステル化合物が、ジエチルカーボネートである請求項7に記載の非水電解液二次電池。

【請求項10】 非プロトン性有機溶媒の25℃における粘度が、10mPa・s(10cP)以下である請求項6から9のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項11】 支持塩がLiPF₆を含み、有機溶媒がエチレンカーボネートを含み、非水電解液におけるホスファゼン誘導体の含有量が、1.5～2.5体積%である請求項1から10のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項12】 支持塩がLiPF₆を含み、有機溶媒がエチレンカーボネートを含み、非水電解液におけるホスファゼン誘導体の含有量が、2.5体積%を超える請求項1から10のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、従来の非水電解液二次電池と同様の長期安定性、安全性を維持しつつ、自己消火性ないし難燃性、耐劣化性に優れ、かつ、電気化

学的安定性に優れた非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、特に、パソコン・VTR等のAV・情報機器のメモリーバックアップやそれらの駆動電源用の二次電池としては、ニカド電池が主流であった。近年、高電圧・高エネルギー密度という利点を有し、かつ、優れた自己放電性を示すことから、ニカド電池に代替するものとして非水電解液二次電池が非常に注目され、種々の開発が試みられて、その一部は商品化されている。例えば、ノート型パソコンや携帯電話等は、その半数以上が非水電解液二次電池によって駆動している。

【0003】 これらの非水電解液二次電池においては、負極を形成する材料として、カーボンが多用されているが、その表面にリチウムが生成した場合の危険性の低減及び高駆動電圧化を目的として、各種有機溶媒が電解液として使用されている。又、カメラ用の非水電解液二次電池としては、負極材料としてアルカリ金属（特に、リチウム金属やリチウム合金）等が用いられているため、その電解液としては、通常エステル系有機溶媒等の非プロトン性有機溶媒が使用されている。

【0004】 しかし、これらの非水電解液二次電池は、高性能ではあるものの、安全性において以下のように問題があった。まず、非水電解液二次電池の負極材料として用いられるアルカリ金属（特にリチウム金属やリチウム合金等）を用いた場合には、該アルカリ金属は、水分に対して非常に高活性であるため、例えば電池の封口が不完全で水分が侵入した際等には、負極材料と水とが反応して水素が発生したり、発火する等の危険性が高いという問題があった。

【0005】 また、リチウム金属は低融点（約170℃）であるため、短絡時等に大電流が急激に流れると、電池が異常に発熱して電池が溶融する等の非常に危険な状況を引き起こすという問題があった。更に、電池の発熱につれ前述の有機溶媒をベースとする電解液が気化・分解してガスを発生したり、発生したガスによって電池の破裂・発火が起こるという問題があった。

【0006】 前記問題を解決するため、例えば、筒形電池において、電池の短絡時・過充電時に温度が上がって電池内部の圧力が上昇した際に、安全弁が作動すると同時に電極端子を破断させることにより、該筒型電池に、所定量以上の過大電流が流れることを抑止する機構を電池に設けた技術が提案されている（日刊工業新聞社、「電子技術」1997年39巻9号）。

【0007】 しかし、前記機構が常に正常に作動すると信頼できるわけではなく、正常に作動しない場合には、過大電流による発熱が大きくなり、発火等の危険な状態となることが懸念されるため問題が残る。

【0008】 前記問題を解決するためには、前述のように安全弁等の付帯部品を設けることによる安全対策ではなく、根本的に高い安全性を有すると共に、従来の非

水電解液二次電池と同様の優れた安定性を有し、耐劣化性にも優れ、かつ、電気化学的安定性にも優れる非水電解液二次電池の開発が要求されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決、又は、諸要求に応え、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、電池として必要とされる長期安定性、安全性を維持しつつ、自己消火性ないし難燃性、耐劣化性に優れ、非水電解液の界面抵抗が低く、電気化学的安定性、低温放電特性に優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである、即ち、

<1> 正極と、負極と、支持塩、有機溶媒、及び、ホスファゼン誘導体を含有する非水電解液と、を有し、前記ホスファゼン誘導体の電位窓が、下限値+0.5V以下で、上限値+4.5V以上の範囲であり、且つ、前記有機溶媒の電位窓が、前記ホスファゼン誘導体の電位窓より広い範囲であることを特徴とする非水電解液二次電池である。

【0011】<2> ホスファゼン誘導体の電位窓が、下限値0V以下で、上限値+5V以上の範囲である前記<1>に記載の非水電解液二次電池である。

<3> ホスファゼン誘導体の25℃における粘度が、100mPa・s(100cP)以下である前記<1>又は<2>に記載の非水電解液二次電池である。

【0012】<4> ホスファゼン誘導体の引火点が、100℃以上である前記<1>から<3>のいずれかに記載の非水電解液二次電池である。

<5> ホスファゼン誘導体が、分子構造中にハロゲン元素を含む置換基を有する前記<1>から<4>のいずれかに記載の非水電解液二次電池である。

【0013】<6> 有機溶媒が、非プロトン性有機溶媒を含有する前記<1>から<5>のいずれかに記載の非水電解液二次電池である。

<7> 非プロトン性有機溶媒が、環状エステル化合物又は鎖状エステル化合物を含有する前記<6>に記載の非水電解液二次電池である。

<8> 環状エステル化合物が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、及び、γ-ブチロラクトンの少なくともいずれかである前記<7>に記載の非水電解液二次電池である。

【0014】<9> 鎖状エステル化合物が、ジエチルカーボネートである前記<7>に記載の非水電解液二次電池である。

<10> 非プロトン性有機溶媒の25℃における粘度が、10mPa・s(10cP)以下である前記<6>から<9>のいずれかに記載の非水電解液二次電池である。

【0015】<11> 支持塩がLiPF₆を含み、有機溶媒がエチレンカーボネートを含み、非水電解液におけるホスファゼン誘導体の含有量が、1.5~2.5体積%である前記<1>から<10>のいずれかに記載の非水電解液二次電池である。

<12> 支持塩がLiPF₆を含み、有機溶媒がエチレンカーボネートを含み、非水電解液におけるホスファゼン誘導体の含有量が、2.5体積%を超える前記<1>から<10>のいずれかに記載の非水電解液二次電池である。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の非水電解液二次電池は、正極と、負極と、支持塩、有機溶媒、及び、ホスファゼン誘導体を含有する非水電解液と、を有する。また、前記ホスファゼン誘導体の電位窓は、所定範囲であり、前記有機溶媒の電位窓より広い範囲である。

【0017】本発明の非水電解液二次電池において、前記電位窓とは、電気化学反応が起こらない電圧の範囲をいい、ここでは、参照電極として、Li/Li⁺対比の値を使用している。本発明における前記非水電解液において、前記ホスファゼン誘導体の電位窓としては、下限値が大ききとも+0.5Vで上限値が小さきとも+4.5Vの範囲であることが必要であり、下限値が大ききとも0Vで上限値が小さきとも+5Vの範囲であることが好ましい。また、ホスファゼン誘導体の電位窓の下限値としては、-0.5~0Vの範囲内にあるのがより好ましく、上限値としては、+5V~+8.5Vの範囲内にあるのがより好ましい。尚、前記数値範囲内であれば、いかなる上限値といかなる下限値との組合せによる数値範囲の電位窓であっても構わない。

【0018】前記電位窓の下限値が+0.5Vを超える場合、又は、前記電位窓の上限値が+4.5V未満となる場合には、電位窓が狭くなるため非水電解液二次電池の充電・放電に伴い、非水電解液自体が電気分解を起こし、非水電解液二次電池の寿命が短くなったり、発生するガスによって非水電解液二次電池が爆発する等の危険性が生じ好ましくない。一方、前記電位窓の下限値及び上限値が前記数値範囲内にあれば、前記非水電解液は、充電・放電の際に印加される電位に対して安定であるため、長期に亘って安定で、長寿命、かつ、爆発等の危険性のない非水電解液二次電池となる。

【0019】尚、本発明において、前記電位窓の値は、サイクリックボルタンメトリー装置(ソーラトロン社製)を用い、下記測定条件にて測定し得られた値である。

—測定条件—

作用電極:Pt、対電極:Pt、参照電極:Liメタル、支持塩:テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート(アルドリッチ社製)(添加量:1mol/

1)、走査電位: $10\text{mV}/\text{sec}$.

【0020】〔正極〕前記正極の材料としては、特に制限はなく、公知の正極材料から適宜選択して使用できる。例えば、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 、 MoO_3 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等の金属酸化物、 TiS_2 、 MoS_2 等の金属硫化物、ポリアニリン等の導電性ポリマー等が好適に挙げられ、これらの中でも、高容量で安全性が高く電解液の濡れ性に優れる点で、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 が特に好適である。これらの材料は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0021】前記正極の形状としては、特に制限はなく、電極として公知の形状の中から適宜選択することができる。例えば、シート状、円柱形状、板状形状、スパイラル形状等が挙げられる。

【0022】〔負極〕前記負極の材料としては、例えば、リチウム又はリチウムイオン等を吸蔵・放出可能であれば特に制限はなく、公知の負極材料から適宜選択して使用できる。前記負極の材料としては、例えばリチウムを含む材料、具体的には、リチウム金属自体、リチウムと、アルミニウム、インジウム、鉛、又は、亜鉛等との合金、リチウムをドーブした黒鉛等の炭素材料等が好適に挙げられ、これらの中でも安全性がより高い点で黒鉛等の炭素材料が好ましい。これらの材料は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。前記負極の形状としては、特に制限はなく、前記正極の形状と同様の公知の形状から適宜選択することができる。

【0023】〔非水電解液〕

ー支持塩ー

前記支持塩としては、例えば、リチウムイオンのイオン源等が好ましく、該リチウムイオンのイオン源としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、及び、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等のリチウム塩が好適に挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0024】前記支持塩の前記非水電解液に対する配合量としては、前記非水電解液(溶媒成分) 1kg に対し、 $0.2\sim 1$ モルが好ましく、 $0.5\sim 1$ モルがより好ましい。前記配合量が、 0.2 モル未満の場合には、非水電解液の十分な導電性を確保することができず、電池の充放電特性に支障をきたすことがある一方、 1 モルを超える場合には、非水電解液の粘度が上昇し、前記リチウムイオン等の十分な移動度が確保できないため、前述と同様に非水電解液の十分な導電性を確保できず、電池の充放電特性に支障をきたすことがある。

【0025】ーホスファゼン誘導体ー

前記非水電解液が、ホスファゼン誘導体を含有する理由としては、以下の通りである。従来、非水電解液二次電池における非水電解液に用いられている非プロトン性有

機溶媒をベースとした非水電解液においては、短絡時等に大電流が急激に流れ、電池が異常に発熱した際に、気化・分解してガスが発生したり、発生したガスにより電池の破裂・発火が起こることがあるため危険性が高い。

【0026】一方、これら従来の非水電解液に、ホスファゼン誘導体が含有されていれば、ホスファゼン誘導体から誘導される窒素ガス等の作用によって、前記非水電解液が優れた自己消火性ないし難燃性を発現し得るため、前述のような危険性を低減することが可能となる。

【0027】前記非水電解液におけるホスファゼン誘導体の含有量としては、少なくとも 20 体積%が好ましい。前記含有量が、 20 体積%未満では、自己消火性が十分でないことがある。尚、本発明において、自己消火性とは、下記自己消火性の評価方法において、着火した炎が $25\sim 100\text{mm}$ ラインで消火し、かつ、落下物にも着火が認められない状態となる性質をいう。

【0028】また、前記非水電解液におけるホスファゼン誘導体の含有量としては、少なくとも 30 体積%がより好ましい。前記含有量が、 30 体積%以上であれば、非水電解液に十分な難燃性を発現させることが可能となる。尚、本発明において、難燃性とは、下記難燃性の評価方法において、着火した炎が 25mm ラインまで到達せず、かつ、落下物にも着火が認められない状態となる性質をいう。

【0029】ー自己消火性・難燃性の評価方法ー

前記自己消火性・難燃性の評価は、UL (アンダーライティングラボラトリー) 規格のUL 94 HB法をアレンジした方法を用い、大気環境下において着火した炎の燃焼挙動を測定・評価した。その際、着火性、燃焼性、炭化物の生成、二次着火時の現象についても観察した。具体的には、UL試験基準に基づき、不燃性石英ファイバーに 1.0ml の各種電解液を染み込ませ、 $127\text{mm} \times 12.7\text{mm}$ の試験片を作製して行った。

【0030】前記ホスファゼン誘導体の含有量の上限値としては、特に制限はなく、非水電解液の 100 体積%が前記ホスファゼン誘導体であってもよい。

【0031】前記ホスファゼン誘導体の 25°C における粘度としては、非水電解液の低粘度化の点で、 $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ (100cP) 以下が好ましく、 $20\text{mPa}\cdot\text{s}$ (20cP) 以下がより好ましい。

【0032】前記ホスファゼン誘導体の引火点としては、発火の抑制等の点から、 100°C 以上が好ましく、 150°C 以上がより好ましい。

【0033】前記ホスファゼン誘導体としては、分子構造中にハロゲン元素を含む置換基を有するのが好ましい。前記分子構造中に、ハロゲン元素を含む置換基を有すれば、前記ホスファゼン誘導体から誘導されるハロゲンガスによって、前記ホスファゼン誘導体の含有量の数値範囲内のうちより少ない含有量でも、より効果的に、前記非水電解液に自己消火性ないし難燃性を発現させる

ことが可能となる。

【0034】また、置換基にハロゲン元素を含む化合物においてはハロゲンラジカルの発生が問題となることがあるが、本発明における前記ホスファゼン誘導体は、分子構造中のリン元素がハロゲンラジカルを捕捉し、安定なハロゲン化リンを形成するため、このような問題は発生しない。

【0035】更に、前記ホスファゼン誘導体が、分子構造中にハロゲン元素を含む置換基を有する場合には、前記電位窓の下限値及び上限値は、共に正方向に向かって若干シフトするものの、電位的に特に問題はないと推考される。

【0036】前記ハロゲン元素のホスファゼン誘導体における含有量としては、2～80重量%が好ましく、2～60重量%がより好ましく、2～50重量%が更に好ましい。前記含有量が、2重量%未満では、ハロゲンを含有させることにより得られる効果が有効に得られないことがある一方80重量%を超えると、粘度が高くなるため、これを非水電解液に添加した場合に、非水電解液の導電率が低下することがある。前記ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好適であり、これらの中でも、特にフッ素が好ましい。

【0037】前記ホスファゼン誘導体としては、非水電解液の導電性の点から、常温(25℃)において液体であれば特に制限はないが、例えば、下記一般式(1)で表される鎖状ホスファゼン誘導体、又は、下記一般式

(2)で表される環状ホスファゼン誘導体が好適に挙げられる。

【0038】一般式(1)

【化1】



但し、一般式(1)において、 R^1 、 R^2 、及び、 R^3 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 X は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル、及び、ポロニウムからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基を表す。 Y^1 、 Y^2 、及び、 Y^3 は、2価の連結基、2価の元素、又は、単結合を表す。

【0039】一般式(2)

$(PNR^4)_2$

但し、一般式(2)において、 R^4 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 n は、3～15を表す。

【0040】一般式(1)において、 R^1 、 R^2 、及び、 R^3 としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はなく、一価の置換基としては、アルコキシ

基、アルキル基、カルボキシ基、アシル基、アリール基等が挙げられる。又、ハロゲン元素としては、例えば前述のハロゲン元素が好適に挙げられる。これらの中でも、特に前記非水電解液を低粘度化し得る点で、アルコキシ基が好ましい。 $R^1 \sim R^3$ は、総て同一の種類の置換基でもよく、それらのうちのいくつか異なる種類の置換基でもよい。

【0041】前記アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等や、メトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等のアルコキシ置換アルコキシ基等が挙げられる。これらの中でも、 $R^1 \sim R^3$ としては、総てがメトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、又は、メトキシエトキシエトキシ基が好適であり、低粘度・高誘電率の観点から、総てがメトキシ基又はエトキシ基であるのが特に好適である。

【0042】前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。前記アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、インブチリル基、パレリル基等が挙げられる。前記アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。

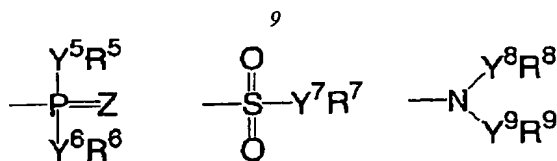
【0043】これらの置換基中の水素元素は、前述のようにハロゲン元素で置換されているのが好ましい。

【0044】一般式(1)において、 Y^1 、 Y^2 、及び、 Y^3 で表される基としては、例えば、 CH_2 基のほか、酸素、硫黄、セレン、窒素、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケル等の元素を含む基が挙げられ、これらの中でも、 CH_2 基、及び、酸素、硫黄、セレン、窒素の元素を含む基等が好ましい。特に、 Y^1 、 Y^2 、及び、 Y^3 が、硫黄、セレンの元素を含む場合には、非水電解液の難燃性が格段に向上するため好ましい。 $Y^1 \sim Y^3$ は、総て同一種類でもよく、いくつか互いに異なる種類でもよい。

【0045】一般式(1)において、 X としては、有害性、環境等への配慮の観点からは、炭素、ケイ素、窒素、リン、酸素、及び、イオウからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基が好ましく、以下の一般式(3)で表される構造を有する有機基がより好ましい。

【0046】一般式(3)

【化2】



有機基 (A) 有機基 (B) 有機基 (C)

一般式 (3)

但し、一般式 (3) において、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^9$ は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 $\text{Y}^5 \sim \text{Y}^9$ は、2 価の連結基、2 価の元素、又は単結合を表し、 Z は 2 価の基又は 2 価の元素を表す。

【0047】一般式 (3) において、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^9$ としては、一般式 (1) における $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ で述べたのと同様の一価の置換基又はハロゲン元素がいずれも好適に挙げられる。又、これらは、同一有機基内において、それぞれ同一の種類でもよく、いくつか互いに異なる種類でもよい。 R^5 と R^6 とは、及び、 R^8 と R^9 とは、互いに結合して環を形成していてもよい。一般式 (3) において、 $\text{Y}^5 \sim \text{Y}^9$ で表される基としては、一般式 (1) における $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^3$ で述べたのと同様の 2 価の連結基又は 2 価の基等が挙げられ、同様に、硫黄、セレンの元素を含む基である場合には、非水電解液の難燃性が格段に向上するため特に好ましい。これらは、同一有機基内において、それぞれ同一の種類でもよく、いくつか互いに異なる種類でもよい。一般式 (3) において、 Z としては、例えば、 CH_2 基、 CHR (R は、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基等を表す。以下同様。) 基、 NR 基のほか、酸素、硫黄、セレン、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケル等の元素を含む基等が挙げられ、これらの中でも、 CH_2 基、 CHR 基、 NR 基のほか、酸素、硫黄、セレンの元素を含むのが好ましい。特に、硫黄、セレンの元素を含む場合には、非水電解液の難燃性が格段に向上するため好ましい。

【0048】一般式 (3) において、有機基としては、特に効果的に自己消火性ないし難燃性を付与し得る点で、有機基 (A) で表されるようなリンを含む有機基が特に好ましい。また、有機基が、有機基 (B) で表されるようなイオウを含む有機基である場合には、非水電解液の小界面抵抗化の点で特に好ましい。

【0049】前記一般式 (2) において、 R^4 としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はなく、一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシ基、アシル基、アリアル基等が挙げら

れる。又、ハロゲン元素としては、例えば、前述のハロゲン元素が好適に挙げられる。これらの中でも、特に前記非水電解液を低粘度化し得る点で、アルコキシ基が好ましい。該アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、プロポキシ基、フェノキシ基等が挙げられる。これらの中でも、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基が特に好ましい。これらの置換基中の水素元素は、前述のようにハロゲン元素で置換されているのが好ましい。

【0050】前記一般式 (1) ~ (3) における $\text{R}^1 \sim \text{R}^9$ 、 $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^3$ 、 $\text{Y}^5 \sim \text{Y}^9$ 、 Z を適宜選択することにより、より好適な粘度、溶解性等の非水電解液の合成、より好適な数値範囲の電位窓を有する非水電解液二次電池の作製が可能となる。これらのホスファゼン誘導体は、1 種単独で使用してもよく 2 種以上を併用してもよい。

【0051】一有機溶媒

前記有機溶媒としては、安全性の点で特に非プロトン性有機溶媒等が好ましい。前記非水電解液に、前記非プロトン性有機溶媒が含有されていれば、前記負極の材料と反応することなく高い安全性を得ることができる。また、前記非水電解液の低粘度化が可能であり、容易に非水電解液二次電池としての最適なイオン導電性を達成することができる。

【0052】前記非プロトン性有機溶媒としては、電位窓が、前記ホスファゼン誘導体の電位窓より広い範囲の有機溶媒であればよく、例えば、エーテル化合物やエステル化合物等が挙げられる。前記非プロトン性有機溶媒としては、特に制限はないが、前記非水電解液の低粘度化の点で、エーテル化合物やエステル化合物等が挙げられる。具体的には、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、メチルエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、等が好適に挙げられる。これらの中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン等の環状エステル化合物、1, 2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状エステル化合物等が好適である。特に、環状のエステル化合物は、比誘電率が高くリチウム塩等の溶解性に優れる点で、鎖状のエステル化合物は、低粘度であるため、非水電解液の低粘度化の点で好適である。これらは 1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよいが、2 種以上を併用するのが好適である。

【0053】前記非プロトン性有機溶媒の 25℃ における粘度としては、非水電解液の低粘度化の点で、10 mPa·s (10 cP) 以下が好ましい。

【0054】前記非水電解液としては、自己消火性ないし難燃性の観点から、ホスファゼン誘導体、LiP

F₆、及び、エチレンカーボネートを含む場合に特に好ましく、この場合、前述の記載にかかわらず、非水電解液におけるホスファゼン誘導体の含有量が少量であっても、優れた自己消火性ないし難燃性の効果を有する。即ち、かかる場合においては、ホスファゼン誘導体の非水電解液における含有量が1.5～2.5体積%で自己消火性に優れた非水電解液となり、2.5体積%を超える含有量で難燃性に優れた非水電解液となる。

【0055】〔その他の部材〕前記その他の部材としては、非水電解液二次電池において、正負極間に、両極の接触による電流の短絡を防止する役割で介在させるセパレーターが挙げられる。前記セパレーターの材質としては、両極の接触を確実に防止し得、かつ、電解液を通したり含んだりできる材料、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン等の合成樹脂製の不織布、薄層フィルム等が好適に挙げられる。これらの中でも、厚さ20～50μm程度のポリプロピレン又はポリエチレン製の微孔性フィルムが特に好適である。

【0056】前記セパレーターのほか、前記その他の部材としては、通常電池に使用されている公知の各部材が好適に挙げられる。

【0057】以上説明した本発明の非水電解液二次電池の形態としては、特に制限はなく、コインタイプ、ボタンタイプ、ペーパータイプ、角型又はスパイラル構造の円筒型電池等、種々の公知の形態が好適に挙げられる。前記スパイラル構造の場合、例えば、シート状の正極を作製して集電体を挟み、これに、負極（シート状）を重ね合わせて巻き上げる等により非水電解液二次電池を作製することができる。

【0058】以上説明した本発明の非水電解液二次電池は、電池として必要とされる長期安定性、安全性を維持しつつ、自己消火性ないし難燃性、耐劣化性に優れ、非水電解液の界面抵抗が低く、電気化学的安定性、低温放電特性に優れた非水電解液二次電池である。

【0059】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。尚、各実施例等において、使用した非プロトン性有機溶媒は、電位窓が、用いたホスファゼン誘導体の電位窓より広い範囲のものであった。

（実施例1）

〔非水電解液の調製〕γ-ブチロラクトン（非プロトン性有機溶媒、25℃における粘度：1.7mPa・s（1.7cP））の80mlに、ホスファゼン誘導体（鎖状EO型ホスファゼン誘導体（前記一般式（1）において、Xが、一般式（3）で表される有機基（A）の構造であり、Y¹～Y³、及び、Y⁵～Y⁶が総て単結合であり、R¹～R³、及び、R⁵～R⁶が、総てエトキシ基であり、Zが酸素である化合物））（25℃における粘

度：5.8mPa・s（5.8cP）、引火点：155℃）の20mlを添加（20体積%）し、更に、LiBF₄（リチウム塩）を0.5mol/kgの濃度で溶解させ、非水電解液を調製した。

【0060】—自己消火性ないし難燃性の評価—
得られた非水電解液について、前述の「自己消火性・難燃性の評価方法」と同様にして、下記に示すように評価を行った。結果を表1に示す。

【0061】＜難燃性の評価＞着火した炎が、装置の25mmラインまで到達せず、かつ網からの落下物にも着火が認められなかった場合を難燃性ありと評価した。

＜自己消火性の評価＞着火した炎が、25～100mmラインの間で消火し、かつ、網落下からの落下物にも着火が認められなかった場合を自己消火性ありと評価した。

＜燃焼性の評価＞着火した炎が、100mmラインを超えた場合を燃焼性ありと評価した。

【0062】〔非水電解液二次電池の作製〕化学式LiCoO₂で表されるコバルト酸化物を正極活物質として用い、LiCoO₂100部に対して、アセチレンブラック（導電助剤）を10部、テフロン（登録商標）バインダー（結着樹脂）を10部添加し、有機溶媒（酢酸エチルとエタノールとの50/50体積%混合溶媒）で混練した後、ロール圧延により厚さ100μm、幅40mmの薄層状の正極シートを作製した。その後、得られた正極シート2枚を用いて、表面に導電性接着剤を塗布した、厚さ25μmのアルミニウム箔（集電体）を挟み込み、これに厚さ25μmのセパレーター（微孔性フィルム：ポリプロピレン性）を介在させ、厚さ150μmのカーボンフィルム（負極材料）を重ね合わせて巻き上げ、円筒型電極を作製した。該円筒型電極の正極長さは約260mmであった。

【0063】前記円筒型電極に、前記非水電解液を注入して封口し、単三型リチウム電池を作製した。

【0064】—電位窓の測定—
前述のサイクリックボルタンメトリー装置を用い、前記測定条件下で用いたホスファゼン誘導体の電位窓の下限値及び上限値を測定した。結果を表1に示す。

【0065】—電池の安定性の評価—
得られた電池について、下記充放電容量の測定により、初期及び50サイクル充電・放電後の充放電容量（mAh/g）を測定し、電池の安定性を評価した。結果を表1に示す。

【0066】—充放電容量の測定—
重量既知の正極又は負極を用いて、20℃における充放電曲線を測定し、この時の充電量又は放電量を、用いた正極又は負極の重量で除することにより求めた。結果を表1に示す。尚、用いた正極（LiCoO₂）では、理論容量は145mAh/gであり、負極（カーボンフィルム）では、350mAh/gである。

【0067】—電気化学的安定性の評価—

正極側電位5V、負極側電位0Vにそれぞれ設定し、この電位で3時間通電した時の溶媒（非水電解液）の分解の程度を、NMR、GC-MSで測定し、電気化学的安定性を評価した。結果を表1に示す。

【0068】—低温放電特性の評価（低温放電容量の測定）—

上限電圧4.5V、下限電圧3.0V、放電電流100mA、充電電流50mAの条件で、50サイクルまで充放電を繰り返した。この時、充電は20℃にて行い、放電は、低温（-20℃、-10℃）にて行った。この時の低温における放電容量を、20℃における放電容量と比較し、下記式より放電容量減少率を算出した。結果を表1に示す。

式：放電容量減少率＝100－（低温放電容量／放電容量（20℃））×100（％）

【0069】（実施例2）実施例1の「非水電解液の調製」において、γ-ブチロラクトンを20mlに変え、ホスファゼン誘導体の添加量を80ml（80体積％）に変えたほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製し、自己消火性ないし難燃性の評価を行った。また、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製し、電位窓の測定、電池の安定性の評価、電気化学的安定性の評価、低温放電特性の評価を行った。これらの結果を表1に示す。

【0070】（実施例3）実施例2の「非水電解液の調製」において、ホスファゼン誘導体を、ホスファゼン誘導体（鎖状EO型ホスファゼン誘導体（前記一般式

（1）において、Xが、一般式（3）で表される有機基（A）の構造であり、Y¹～Y³、及び、Y⁵～Y⁶が総て単結合であり、R¹～R³、及び、R⁵～R⁶が、総てエトキシ基であり、Zが酸素である化合物））におけるエト*

*キシ基中の水素元素をフッ素で置換（フッ素元素のホスファゼン誘導体における含有量：12.4重量％）した化合物に代えたほかは、実施例2と同様に非水電解液を調製し、自己消火性ないし難燃性の評価を行った。また、実施例2と同様にして非水電解液二次電池を作製し、電位窓の測定・評価、電池の安定性の評価、電気化学的安定性の評価、低温放電特性の評価を行った。これらの結果を表1に示す。

【0071】（実施例4）実施例1の「非水電解液の調製」において、γ-ブチロラクトンの80mlをエチレンカーボネートの97mlに代え、ホスファゼン誘導体の添加量を3ml（3体積％）に変え、LiBF₄（リチウム塩）をLiPF₆に代えたほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製し、自己消火性ないし難燃性の評価を行った。また、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製し、電位窓の測定・評価、電池の安定性の評価、電気化学的安定性の評価、低温放電特性の評価を行った。これらの結果を表1に示す。

【0072】（比較例1）実施例1の「非水電解液の調製」において、ホスファゼン誘導体（鎖状EO型ホスファゼン誘導体（前記一般式（1）において、Xが、一般式（3）で表される有機基（A）の構造であり、Y¹～Y³、及び、Y⁵～Y⁶が総て単結合であり、R¹～R³、及び、R⁵～R⁶が、総てエトキシ基であり、Zが酸素である化合物））を用いなかった外は、実施例1と同様に非水電解液を調製し、自己消火性ないし難燃性の評価を行った。また、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製し、電位窓の測定・評価、電池の安定性の評価、電気化学的安定性の評価、低温放電特性の評価を行った。結果を表1に示す。

【0073】

【表1】

	電位窓(V)の評価		電池の安定性(充放電容量(mAh/g))の評価		低温放電特性の評価(50サイクル後の放電容量減少率)		自己消火性ないし難燃性の評価	電気化学的安定性の評価
	下限値	上限値	初期充電・放電後	50サイクル充電・放電後	放電時の温度：-10℃	放電時の温度：-20℃		
実施例1	-0.5	+6.5	145	138	40%以下	70%以下	自己消火性	安定
実施例2	-0.5	+6.5	145	137	40%以下	70%以下	難燃性	安定
実施例3	0	+6.8	145	138	40%以下	70%以下	難燃性	安定
実施例4	-0.5	+6.5	145	138	40%以下	70%以下	難燃性	安定
比較例1	+0.3	+8.5	145	130	50%以上	85%以上	燃焼性	不安定

【0074】実施例1～4では、非水電解液の自己消火性ないし難燃性が優れており、かつ、非水電解液二次電池の長期安定性、耐劣化性、電気化学的安定性、低温放

電特性にも優れていることがわかる。

【0075】

【発明の効果】本発明によれば、電池として必要とされ

る長期安定性、安全性を維持しつつ、自己消火性ないし難燃性、耐劣化性に優れ、非水電解液の界面抵抗が低

く、電気化学的安定性、低温放電特性に優れた非水電解液二次電池を提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ04 AJ06 AJ07 AJ12 AJ13
AK02 AK03 AK05 AK16 AL06
AL12 AM02 AM03 AM05 AM07
BJ02 BJ14 BJ27 HJ01 HJ10
HJ14 HJ18